

Термодинамическое исследование
термической дегидратации
кристаллогидрата ортофосфата кобальта

Яглов В.Н., Новиков Г.И., Шегров Л.И.,
Маринова Л.А.

(Белорусский технологический институт)

Литературные данные по дегидратации кристаллогидратов трехзамещенных фосфатов кобальта немногочисленны и довольно противоречивы. Поэтому нами было предпринято изучение процесса дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в статических равновесных условиях с целью получения значений давления пара над кристаллогидратом, установления последовательности выделения молекул кристаллизационной воды и расчета термодинамических характеристик процесса дегидратации. Исследования зависимости давления пара от температуры проводилось тензметрическим методом с помощью кварцевого мембранного нуля-манометра.

Во избежание реакции фосфата с кварцем при высоких температурах вещество загрузалось в платиновый тигель, запаянный в мембранную камеру. Температура регулировалась электронным

потенциометром ЭПП-69 с точностью до $\pm 1^\circ$ и регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой и потенциометром типа ПП-63. Давление пара измерялось с помощью ртутного манометра с точностью до $\pm 0,5$ мм рт.ст.

Для достижения равновесного давления насыщенного пара система кристаллогидрат-пары воды выдерживалась при постоянной температуре в течение десятков часов - равновесие устанавливалось крайне медленно. Это видно из рис. I, где показана зависимость достижения равновесного давления от времени. Постоянство давления в этом случае было достигнуто лишь спустя 85 час.

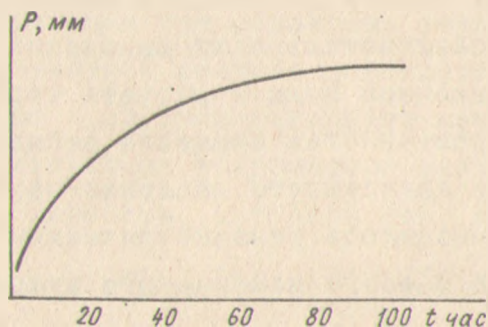


Рис. I. Зависимость скорости достижения равновесного давления от времени

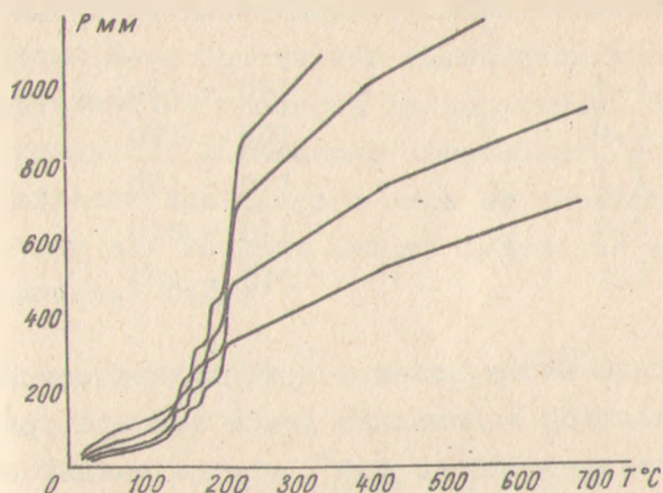


Рис.2. Зависимость равновесного давления от температуры

На рис.2 приведена серия кривых, выражающих зависимость равновесного давления насыщенного пара воды над кристаллогидратом от температуры. Чем больше соотношение $\frac{m}{V}$ (m - навеска соли, V - объем мембранной камеры), тем выше по шкале давлений расположена кривая. На каждой из приведенных кривых можно различить 6 ступенек. Первая ступень ($20-25^{\circ}$) соответствует удалению адсорбционной воды, остальные выделяют 7 молекул кристаллизационной воды в следующей последовательности:

К-во молей H_2O Температурный интервал, $^{\circ}C$

1,4	140 - 155
0,5	155 - 170
1,1	170 - 190
3,0	190 - 215
1,1	215 - 420

Первые шесть молекул кристаллизационной воды удаляются в довольно узком температурном интервале от 120° до 200° , причем каждой стадии удаления воды соответствует участок кривой, выражающей зависимость давления насыщенного пара кристаллизационной воды от температуры. Седьмая молекула выделяется в широком температурном интервале от 200° до 420° . Дальнейший нагрев соли не приводит к выделению последнего моля воды. При температуре около 420° на линии, выражающей зависимость давления пара от температуры, заметен перегиб. Этот перегиб соответствует началу кристаллизации образовавшегося аморфного продукта и соответствует экзотермическому эффекту на термограмме, однако, температура начала перегиба на 150° ниже температуры соответствующего экзотермического эффекта на кривой ДТА.

На основании экспериментальных данных, по давлению пара рассчитаны термодинамические характеристики процесса дегидратации. Получены уравнения, выражающие зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры для четырех стадий выделения кристаллизационной воды:

$$I \quad \lg P \text{ мм} = 7,6 - \frac{3520}{T};$$

$$II \quad \lg P \text{ мм} = 7,4 - \frac{3510}{T};$$

$$III \quad \lg P \text{ мм} = 7,6 - \frac{3600}{T};$$

$$IV \quad \lg P \text{ мм} = 8,8 - \frac{4100}{T}.$$

Из уравнений видно, что энтропийные члены в первых трех уравнениях почти совпадают. Это, вероятно, связано с тем, что изменение энтропии на трех стадиях обусловлено, в основном, переходом молекул воды из одной фазы в другую (из кристаллической решетки в пар). Поэтому величину энтропии можно усреднить для этих процессов. По величинам изменения энтальпии, вычисленным исходя из усредненной энтропии, можно судить об энергии связи воды в комплексе.

ΔS для первых трех стадий равна 34,5 э.е. Эта величина очень близка к энтропии сублимации льда, равной 34,61. Это еще раз подтверждает предположение о том, что на первых трех стадиях никаких других сколько-нибудь значительных изменений не происходит, кроме фазового перехода трех молей воды. Изменение энтальпии этих процессов, соответственно, равны 16,1 ккал/моль; 16,0 ккал/моль; 16,5 ккал/моль. Для четвертой стадии изменение энтропии и энтальпии еще выше:

$$\Delta S \overline{\text{IV}} = 40,2 \text{ э.е.};$$

$$\Delta H \overline{\text{IV}} = 18,8 \text{ ккал/моль.}$$

Такое увеличение энтропии можно объяснить структурными особенностями связи в комплексе этих трех молекул воды или процессами радикальной перестройки структуры при дегидратации.

Большая величина $\Delta H \overline{\text{IV}}$ по сравнению с $\Delta H \overline{\text{I}}$

$\Delta H \overline{\text{II}}$ и $\Delta H \overline{\text{III}}$ указывает на то, что молекулы воды, выделяющиеся на четвертой стадии, прочнее связаны с комплексом, чем те, которые удаляются на первых трех стадиях.